

Patent number: EP0120272

Publication date: 1984-10-03

Inventor: BRUDER HORST DR; HESSE ANTON DR; LAWONN HORST

Applicant: BASF AG (DE)

Classification:

- international: C08L67/06; C08F299/04; C08K5/29; C08K5/00
- european: C08F299/04D8

Application number: EP19840101654 19840217

Priority number(s): DE19833306641 19830225

JP59159811 (A)
DE3306641 (A1)
EP0120272 (B1)

DE2337332
FR2197919
SU505659

1. A curable unsaturated polyester molding material containing A. ethylenically unsaturated polyesters, B. ethylenically unsaturated monomers which are copolymerizable with A, C. from 1 to 30 % by weight of shrinkage-reducing and/or elastifying organic polymers, D. from 5 to 300 % by weight, based on A+B, of fibrous reinforcing agents, E. if required, pulverulent fillers, F. if required, from 0.5 to 5 % by weight, based on A+B, of thickeners, G. from 0.05 to 5 % by weight, based on A+B, of organic peroxides, H. cobalt compounds, and I. if required, other conventional additives, wherein a planar cobalt (II) chelate complex containing a tetradentate ligand in which 2 or more bonds are associated with a nitrogen atom is employed, as component H, in an amount corresponding to 5-300 ppm, based on the weight of A+B, of Co.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

בכ"ח אדר א' תש"ח

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 84101654.6

22 Anmeldetag: 17.02.84

51 Int. Cl.³: **C 08 L 67/06**
C 08 F 299/04, C 08 K 5/29
C 08 K 5/00

30 Priorität: 25.02.83 DE 3306641

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.10.84 Patentblatt 84/40

64 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL SE

71 Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

72 Erfinder: Hesse, Anton, Dr.
Peter-Nickel-Strasse 15
D-6940 Weinheim(DE)

72 Erfinder: Bruder, Horst, Dr.
Dubliner Strasse 25
D-6700 Ludwigshafen(DE)

72 Erfinder: Lawonn, Horst
Stettiner Strasse 6
D-6703 Limburgerhof(DE)

54 Härtbare Polyesterformmassen.

57 Härtbare Formmassen, enthaltend

- A. ungesättigte Polyester,
- B. Monomere,
- C. organische Polymere,
- D. faserförmige Verstärkungsmittel,
- E. gegebenenfalls Füllstoffe,
- F. gegebenenfalls Eindickmittel,
- G. organische Peroxide,
- H. Cobaltverbindungen,
- I. gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe.

Als Komponente H werden planare Cobalt-II-Chelatkomplexe mit einem vierzähligen Liganden, bei dem mindestens 2 Bindungen von einem Stickstoffatom ausgehen, in einer Menge von 5 bis 300 ppm Co, bezogen auf das Gewicht von A+B, eingesetzt.

Die Formmassen sind zu Automobil- oder Möbelteilen aushärtbar.

EP 0 120 272 A1

Härtbare Polyesterformmassen

Die Erfindung betrifft warmhärtbare ungesättigte Polyesterformmassen, die ungesättigte Polyester, copolymerisierbare Monomere, schrumpfmindernde
05 Polymere, Verstärkungsfasern, Eindickmittel, ein Peroxid und eine Cobalt-
verbindung enthalten. Es handelt sich dabei um Halbzeugmassen die flächig oder teigförmig vorliegen, d.h. als sheet moulding compounds (SMC) oder bulk moulding compounds (BMC). Ihre Herstellung und Verarbeitung ist z.B. beschrieben in der Monographie von P.F. Bruins, "Unsaturated Polyester Technology", Gordon and Breach Science Publishers 1976, Seiten 211
10 bis 238.

Bei der Aushärtung derartiger Formmassen tritt ein Schrumpfen ein, das bekanntlich durch den Zusatz von schrumpfmindernden Polymerisaten, sogenannten "LP" (low profile)-Komponenten, weitgehend verhindert werden
15 kann. Man erhält Formkörper, die recht glatte Oberflächen haben und keine Sinkmarken gegenüber Verstärkungsrippen aufweisen. Sie zeigen jedoch immer noch eine Langwelligkeit der Oberfläche, die beim Aufspiegeln eines Rasters am welligen Verlauf der Schattenlinien zu erkennen ist, sowie ein
20 Durchscheinen der Faserstruktur. Bei großflächigen Formteilen, insbesondere bei Kraftfahrzeug-Sichtteilen, sind diese Erscheinungen äußerst störend. Neben der Beseitigung dieser Nachteile war es ein weiteres Ziel der Erfindung, die Härtingszeit bei der Warmhärtung zu verkürzen, ohne daß dabei aber eine wesentliche Verschlechterung der Lagerbeständigkeit der
25 Formmassen eintritt, d.h. eine Kalthärtung bei Temperaturen unterhalb von etwa 50°C darf nicht auftreten. Außerdem sollte der Oberflächenglanz der ausgehärteten Formkörper verbessert werden.

Diese Ziele werden durch die erfindungsgemäßen Formmassen erreicht. Diese
30 enthalten:

- A. ethylenisch ungesättigte Polyester,
- B. ethylenisch ungesättigte, mit A copolymerisierbare Monomere,
- C. 1 bis 30 Gew.% schrumpfmindernder und/oder elastifizierender organischer Polymerer,
35
- D. 5 bis 300 Gew.%, bezogen auf A+B, faserförmiger Verstärkungsmittel,
- E. gegebenenfalls pulverförmige Füllstoffe,
- F. gegebenenfalls 0,5 bis 5 Gew.%, bezogen auf A+B, Eindickmittel,
- G. 0,05 bis 5 Gew.%, bezogen auf A+B, organische Peroxide,
- 40 H. Cobaltverbindungen und
- I. gegebenenfalls weitere übliche Zusatzstoffe.

Dd/HB

Erfindungsgemäß werden als Cobaltverbindungen planare Chelatkomplexe des II-wertigen Cobalts mit einem vierzähligen Liganden, bei dem mindestens 2 Bindungen von einem Stickstoffatom ausgehen, in einer Menge von 5 bis 300 ppm Co, bezogen auf A+B, eingesetzt.

05

In der DE-A-26 34 042 ist die Verwendung von Cobalt-Chelatkomplexen, die zusätzlich Aminliganden als Elektronendonatoren enthalten, als Beschleuniger für die Kalthärtung von ungesättigten Polyesterformmassen beschrieben. Diese Cobaltverbindungen beschleunigen zwar auch die Warmhärtung,

10 sie können jedoch bei SMC- und BMC-Formmassen nicht eingesetzt werden, da sie die Lagerstabilität drastisch herabsetzen. Dasselbe trifft auch zu auf die in der US-A-3 398 213 beschriebenen Cobalt-Komplexe, z.B. mit Ethylendiamintetraessigsäure, sowie auf die in der DE-B-1 005 267 beschriebenen Cobalt-Komplexe mit β -Diketonen und β -Ketocarbonsäureestern

15 zu.

Zu den einzelnen Komponenten der Polyesterformmassen ist folgendes zu sagen:

20 A. Als ungesättigte Polyester eignen sich die üblichen Polykondensationsprodukte aus mehrwertigen, insbesondere zweiwertigen Carbonsäuren und deren veresterbaren Derivaten, insbesondere Anhydriden, die mit mehrwertigen, insbesondere zweiwertigen Alkoholen esterartig verknüpft sind, und gegebenenfalls zusätzlich Reste einwertiger Carbonsäuren
25 und/oder Reste einwertiger Alkohole und/oder Reste von Hydroxycarbonsäuren enthalten, wobei zumindest ein Teil der Reste über ethylenisch ungesättigte copolymerisierbare Gruppen verfügen muß.

Als mehrwertige, insbesondere zweiwertige, gegebenenfalls ungesättigte Alkohole eignen sich die üblichen acyclische oder cyclische Gruppen aufweisenden Alkandiole und Oxaalkandiole, wie z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol-1,2, Propandiol-1,3, Butylenglykol-1,3, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, 2,2-Dimethylpropandiol-1,3, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykol, Dipropylenglykol, Cyclohexandiol-1,2, 2,2-Bis-(hydroxy-cyclohexyl)-propan, Trimethylolpropanmonoallyl-
35 ether oder Butendiol-1,4. Ferner können ein-, drei- oder höherwertige Alkohole, wie z.B. Ethylhexanol, Fettalkohole, Benzylalkohole, 1,2-Di-(allyloxy)-propanol-(3), Glycerin, Pentaerythrit oder Trimethylolpropan in untergeordneten Mengen mitverwendet werden. Die mehrwertigen,
40 insbesondere zweiwertigen Alkohole werden im allgemeinen in stöchiometrischen Mengen mit mehrbasischen, insbesondere zweibasischen Carbonsäuren bzw. deren kondensierbaren Derivaten umgesetzt.

- 05 Geeignete Carbonsäuren bzw. deren Derivate sind zweibasische, olefinisch ungesättigte, vorzugsweise β -olefinisch ungesättigte Carbonsäuren, wie z.B. Maleinsäure, Fumarsäure, Chlormaleinsäure, Itaconsäure, Methylglutarsäure und Mesaconsäure bzw. deren Ester oder vorzugsweise deren Anhydride. In die Polyester können weiterhin zusätzlich andere modifizierend wirkende zweibasische, ungesättigte und/oder gesättigte, sowie aromatische Carbonsäuren, wie z.B. Bernsteinsäure, Glutarsäure, Methylglutarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Pimelinsäure, Phthalsäureanhydrid, o-Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Dihydrophthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, 10 Tetrachlorphthalsäure, 3,6-Endomethylen-1,2,3,6-tetrahydrophthalsäure, Endomethylentetrachlorphthalsäure oder Hexachlorendomethylen-tetrahydrophthalsäure einkondensiert sein, ferner ein-, drei- und höherbasische Carbonsäuren, wie z.B. Ethylhexansäure, Fettsäuren, 15 Methacrylsäure, Acrylsäure, Propion-1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure. Vorzugsweise verwendet werden Maleinsäure bzw. deren Anhydrid und Fumarsäure.
- 20 Auch ungesättigte Polyester, die unter Verwendung von Dicyclopentadien hergestellt wurden, lassen sich vorteilhaft einsetzen.
- 25 Gemische ungesättigter Polyester, darunter auch solche, die in den Monomeren B. nur beschränkt löslich sind und leicht kristallisieren, können ebenfalls eingesetzt werden. Solche leicht kristallisierende ungesättigte Polyester können z.B. aus Fumarsäure, Adipinsäure, Terephthalsäure, Ethylenglykol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6 und Neopentylglykol aufgebaut sein.
- 30 Die ungesättigten Polyester besitzen Säurezahlen von 5 bis 200, vorzugsweise von 20 bis 85 und mittlere Molekulargewichte von ungefähr 800 bis 6000, vorzugsweise von etwa 1000 bis 4000.
- 35 Die amorphen und gegebenenfalls kristallisierbaren ungesättigten Polyester werden im allgemeinen durch Schmelzkondensation oder Kondensation unter azeotropen Bedingungen aus ihren Ausgangskomponenten nach kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Verfahren hergestellt.
- 40 B. Als copolymerisierbare, ethylenisch ungesättigte monomere Verbindungen kommen die üblicherweise zum Herstellen ungesättigter Polyesterformmassen verwendeten Allyl- und vorzugsweise Vinylverbindungen in Frage, z.B. Vinylaromaten, wie Styrol, -Methylstyrol, p-Chlorstyrol oder Vinyltoluol; Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure mit 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkoholen, wie Methacrylsäuremethyl-

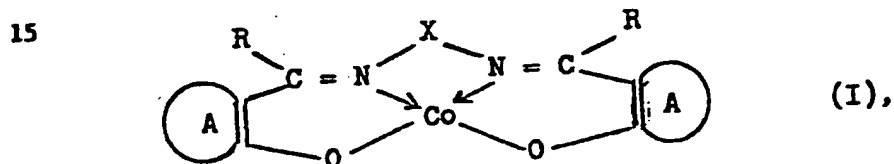
- 05 ester, Acrylsäurebutylester, Ethylhexylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Dihydrodicyclopentadienylacrylat, Butandiolldiacrylat und (Meth)-acrylsäureamide; Allylester, wie Diallylphthalat, und Vinylester, wie Ethylhexansäurevinylester, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylpivalat und andere. Desgleichen eignen sich Gemische der genannten olefinisch ungesättigten Monomeren. Bevorzugt geeignet als Komponente B sind Styrol, Vinyltoluol und Diallylphthalat. Die Monomeren B sind in den Polyesterformmassen im allgemeinen in einer Menge von 10 bis 80, vorzugsweise von 20 bis 70 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A und B enthalten.
- 10
- 15 C. Als schrumpfmindernde Zusätze kommen Polymerisate, wie z.B. Polystyrol, Polymethylmethacrylat, Polyvinylacetat, Polyethylen, Polybutadien, Polyisopren, Celluloseester, Polyvinylchlorid und entsprechende Copolymere und Pfropfcopolymere, wie z.B. schlagzähes Polystyrol in Frage. Sie werden vorzugsweise als 30 bis 40 gew.%ige Lösungen in Monomeren B eingesetzt. Es eignen sich auch Kondensationspolymere, wie gesättigte Polyester oder Polyesterurethane, die in der Komponente A löslich sind und bei der Warmhärtung eine disperse Phase bilden. Die schrumpfmindernden Zusätze werden in Mengen von 1 bis 20 Gew.%, vorzugsweise 3 bis 20 Gew.%, bezogen auf A+B, eingesetzt.
- 20 Als elastifizierende Zusätze, die zusätzlich auch schrumpfmindernd wirken, eignen sich kautschukartige Blockcopolymere, insbesondere solche aus 40 bis 95 Gew.% eines Diolefins, z.B. Butadien, Isopren oder Chloropren, und 60 bis 5 Gew.% eines Vinylaromaten, z.B. Styrol oder -Methylstyrol. Sie werden durch anionische Polymerisation, z.B. mit lithium- oder natriumorganischen Verbindungen, hergestellt und weisen eine blockartige Struktur auf. Die Blöcke können je nach Herstellungsverfahren scharfe oder verschmierte Übergänge haben. Die einzelnen Blöcke können nur aus einem einzigen Monomeren bestehen, es können aber auch zwei Monomere in einem Block in unregelmäßiger Verteilung copolymerisiert vorliegen. Das Blockcopolymer kann aus zwei, drei, vier oder noch mehr Einzelblöcken bestehen. Zur Erzielung besonderer Effekte kann das Blockcopolymer Carboxylgruppen enthalten. Das
- 25 Molekulargewicht der Blockcopolymeren liegt zwischen 20 000 und 200 000, vorzugsweise zwischen 50 000 und 150 000. Sie sind in den Formmassen in Mengen von 0 bis 25, vorzugsweise von 8 bis 20 Gew.%, bezogen auf A+B, enthalten.
- 30
- 35
- 40 D. Als Verstärkungsfasern kommen in Frage anorganische oder organische Fasern als Rovings oder flächige, gegebenenfalls daraus gewebte Gebilde, wie Matten, z.B. aus Glas, Kohlenstoff, Asbest, Cellulose und synthetischen organischen Fasern, wie Polycarbonsäureester, Polycarbonate und Polyamide.

Die Verstärkungsfasern werden in Mengen von 5 bis 300, vorzugsweise 10 bis 150 Gew.%, bezogen auf die Komponenten A+B, verwendet.

- 05 E. Geeignete Füllstoffe sind z.B. übliche feinpulverige oder körnige anorganische Füllstoffe, wie Kreide, Kaolin, Quarzmehl, Dolomit, Schwerspat, Metallpulver, Aluminiumoxidhydrat, Zement, Talkum, Kieselgur, Holzmehl, Holzspäne, Pigmente und dergleichen. Sie werden bei SMC-Formmassen in Mengen von 0 bis 200 Gew.%, bei BMC-Formmassen in Mengen von 100 bis 400 Gew.%, bezogen auf A+B, eingesetzt.
- 10 F. Als Verdickungsmittel seien beispielsweise Erdalkalioxide oder -hydroxide, wie Calciumoxid, Calciumhydroxid, Magnesiumhydroxid und vorzugsweise Magnesiumoxid sowie Gemische dieser Oxide bzw. Hydroxide genannt. Diese können auch teilweise durch Zinkoxid ersetzt sein.
- 15 Auch Polyisocyanate oder Metallalkoholate sind in manchen Fällen geeignet. Die Verdickungsmittel werden den Formmassen in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.%, bezogen auf A+B, zugesetzt. Bei hochgefüllten BMC-Formmassen kann auf eine Eindickung verzichtet werden.
- 20 G. Als Polymerisationsinitiatoren werden übliche, in der Wärme Radikale bildende organische Peroxide in Mengen von 0,05 bis 5 Gew.%, vorzugsweise von 0,1 bis 3 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A und B, eingesetzt. Geeignete Initiatoren sind z.B.: Benzoylperoxid, tert.-Butylperoctoat, tert.-Butylperbenzoat, Dicumylperoxid,
- 25 Di-tert.-Dibutylperoxid und Perketal, wie z.B. Trimethylcyclohexanonperketal, sowie Percarbonate. Hydroperoxide sind nicht geeignet. Vorzugsweise sollen die Peroxide eine Halbwertszeit bei 80°C von mehr als 5 h, insbesondere von mehr als 50 h haben. Reaktive Peroxide, z.B. tert.-Butylperoctoat können zusätzlich in untergeordneten Mengen
- 30 anwesend sein.
- I. Weitere übliche Zusatzstoffe sind z.B. Inhibitoren, wie Hydrochinon, 2,6-Dimethylhydrochinon, tert.-Butylbrenzkatechin, p-Benzochinon, Chloranil, 2,6-Dimethylchinon, Nitrobenzole, wie m-Dinitrobenzol,
- 35 Thiodiphenylamin oder Salze von N-Nitroso-N-cyclohexylhydroxylamin sowie deren Gemische. Die Inhibitoren sind in den Formmassen im allgemeinen in einer Menge von 0,005 bis 0,2, vorzugsweise 0,01 bis 0,1 Gew.%, bezogen auf die Komponenten A + B, enthalten.
- 40 Als Gleitmittel kommen beispielsweise Zink-, Magnesium- und Calciumstearat sowie Polyalkylenetherwache in Betracht.

- Die erfindungsgemäßen Cobalt-II-Chelat-Komplexe enthalten einen vierzähligen Liganden mit mindestens 2 Stickstoffatomen im Molekül. Sie weisen planare Struktur auf. Derartige Komplexe sind z.B. beschrieben in: F.P. Dwyer und D.P. Mellor, "Chelating agents and metal chelates", Academic Press, New York and London, 1964; M. Calvin und C.H. Barkewell, J.Amer.Chem.Soc. 68, 2267 (1946); R.H. Holm, G.W. Everett und A. Chakravorty, Progress Inorg.Chem. 7, 83 (1966); L.F. Lindoy und D.H. Busch, Preparative Inorg. Reactions, Vol. 6 (1971) F4P; S.C. Tang, S. Koch, G.N. Weinstein, R.W. Lane und R.H. Holm, Inorg.Chem. Vol. 12 (Nr. 11), 2589 (1973); sowie in Chemical Reviews 1979, Vol. 79, Nr. 2, Seite 147.

Bevorzugte Chelatkomplexe sind solche der Formel I



20 wobei

X eine Alkylen-, Cycloalkylen- oder Phenylen-Brücke ist, die gegebenenfalls Heteroatome enthalten kann,

R Wasserstoff oder Alkyl bedeutet, und

A ein aromatisches, cycloaliphatisches oder heterocyclisches Ringsystem

25 darstellt.

Ferner sind Tetraazaannulene nach Preparative Inorganic Reactions, Vol. 6, 1971, geeignet.

30 Besonders bevorzugte Cobaltchelatkompexe sind:

Salicylaldehyd-ethylendiimin-cobalt-(II) ("Salcomin") (H1)

Salicylaldehyd-propylen-1,2-diimin-cobalt-(II) (H2)

Salicylaldehyd-o-phenylendiimin-cobalt-(II) (H3)

35 Salicylaldehyd-propylen-1,3-diimin-cobalt-(II) (H4)

Die Konzentration der Cobaltchelatkompexe wird so bemessen, daß der Cobaltgehalt, bezogen auf das Gewicht von A+B, 5 bis 300 ppm, vorzugsweise 30 bis 150 ppm, beträgt.

40

Zur Einarbeitung der Cobaltchelatkompexe in die Formmassen empfiehlt es sich, den Komplex, vorzugsweise zusammen mit einem Inhibitor, in Monomeren B bei 60 bis 95°C bis zur Auflösung einzurühren. Es ist grundsätzlich

auch möglich, den Cobaltchelatkomplex in situ zu bilden, indem man eine gewöhnliche Cobaltverbindung, z.B. Cobaltoctoat, zusammen mit dem Komplexbildner im Monomeren B auflöst. Man kann zusätzlich zu dem erfindungsgemäßen Cobaltchelatkomplex noch herkömmliche Härtungsbeschleuniger zusetzen, wie z.B. Oktoate oder Naphthenate von Kupfer, Blei, Calcium, Magnesium, Cer und insbesondere von Mangan; ferner aromatische Amine, wie Dimethylanilin oder Diethylanilin. Wesentlich ist jedoch, daß auch diese Härtungsbeschleuniger keine Kalthärtung auslösen, d.h., daß die eingedickten Formmassen bei Raumtemperatur bei einer Lagerung von mindestens zwei
10 Monaten nicht gelieren.

Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formmassen besteht darin, daß man zunächst eine Lösung aus dem ungesättigten Polyester A in den Monomeren B herstellt, die außerdem das Polymere C,
15 Eindickmittel F, Peroxid G, Cobaltkomplex H und gegebenenfalls Füllstoffe E und weitere Zusatzstoffe I enthält, und mit diesem flüssigen Gemisch die Verstärkungsfasern D tränkt. Das Eindicken des Harzgemisches geschieht durch polymeranaloge Umsetzungen des Eindickmittels mit den Endgruppen des ungesättigten Polyesters, wobei der Viskositätsanstieg
20 durch Molekulargewichtsvergrößerung verursacht wird. Das Eindicken kann bei Raumtemperatur erfolgen, es dauert dann im allgemeinen einige Tage. Durch Erhöhen der Temperatur kann es beschleunigt werden. Bevorzugt wird dann bei Temperaturen zwischen 50 und 80°C 2 bis 10 min lang eingedickt. Bei dem Eindickprozeß entstehen klebfreie und lagerfähige Halbzeuge, die
25 je nach Art und Menge der Eindickmittel, Füllstoffe bzw. Verstärkungsmaterialien pastenförmige, lederartige oder steife Konsistenz haben. Die Halbzeuge können flächig (SMC-Formmassen) oder teigig (BMC-Formmassen) sein. Sie können mit Hilfe einer Presse unter einem Druck von 0,4 bis 15 N.mm⁻² bei Temperaturen von 80 bis 180°C, vorzugsweise zwischen 120
30 und 160°C zu Formteilen verarbeitet werden. So lassen sich z.B. auf dem Kraftfahrzeugsektor Karosserieteile, wie Motorhauben, Heckklappen und Schiebedächer oder Stoßfänger herstellen, oder auf dem Möbelsektor Stühle, Heizgehäuse oder Schalen. Derartige Produkte zeichnen sich gegenüber Metallen durch leichteres Gewicht, hohe Festigkeit in Bezug auf das
35 Gewicht, gute Korrosionsbeständigkeit und eine Flexibilität in der Gestaltung der Teile aus.

Die in den Beispielen genannten Teile und Prozente beziehen sich auf das Gewicht.

Herstellung der Polyesterharzlösungen

- 05 A1: Ein ungesättigter Polyester mit Säurezahl 31 wurde hergestellt durch Umsetzung von Maleinsäureanhydrid und Propylenglykol-1,2 im Molverhältnis 1:1. Er wurde 65 %ig in Styrol gelöst und mit 120 ppm Hydrochinon stabilisiert.
- 10 A2: Ein ungesättigter Polyester mit Säurezahl 35 wurde hergestellt durch Umsetzung von Maleinsäureanhydrid, Propylenglykol-1,2 und Dipropylenglykol im Molverhältnis 1:0,76:0,33. Er wurde 70 %ig in Styrol gelöst und mit 100 ppm Hydrochinon stabilisiert.

Polymerlösungen

- 15 C1: 33 %ige styrolische Lösung von Polyvinylacetat mit Carboxylgruppen (Säurezahl 7), die mit 100 ppm Hydrochinon und 1200 ppm 2,6-Dimethylchinon stabilisiert ist.
- 20 C2: 36 %ige styrolische Lösung von Polymethylmethacrylat mit Carboxylgruppen (Säurezahl 6), die mit 100 ppm Hydrochinon und mit 1200 ppm 2,6-Dimethylchinon stabilisiert ist.
- 25 C3: 33 %ige styrolische Lösung von schlagfestem Polystyrol (6 % Polybutadien), die mit 100 ppm Hydrochinon und 1200 ppm 2,6-Dimethylchinon stabilisiert ist.

Herstellung der Cobaltkomplexe

- 30 51,2 g (0,42 Mol) Salicylaldehyd werden in 800 ml Ethanol gelöst. Man gibt
- 49,8 g (0,2 Mol) Cobaltacetat hinzu und erhitzt 30 min unter Rückfluß. Dann tropft man
- 12,0 g (0,2 Mol) Ethylendiamin gelöst in 100 ml Ethanol zu.
- 35 Nach zweistündigem Erhitzen am Rückfluß wird mit 1,5 l Wasser verdünnt. Man saugt ab, wäscht mit Ethanol, trocknet bei 60°C im Vakuum und erhält
- 46 g Co-Komplex H1.

- 40 In ähnlicher Weise werden die Cobaltkomplexe H2 bis H4 hergestellt. Die Cobaltkomplexe werden bei 80 bis 90°C den Harzmischungen zugefügt.

Beispiele

Die Harzmischungen werden hergestellt durch intensives Vermischen von
 60 Teilen Polyesterharzlösung A₁ bzw. A₂, 40 Teilen Polymerlösung C₁, C₂
 05 bzw. C₃, 3 Teilen Magnesiumhydroxid, 3 Teilen tert.-Butylperbenzoat
 (50 Ztg in Weichmacher), 150 Teilen Kreide, 4,5 Teilen Zinkstearat,
 versch. Mengen Cobalt-Komplex H.

Mit diesen Harzmischungen wurden 96 Teile einer Glasfasermatte aus ge-
 10 schnittenen, etwa 2,6 cm langen Rovings getränkt und zum Eindicken
 14 Tage bei 23°C zwischen Polyethylenfolien gelagert.

Die eingedickten Formmassen wurden nach Entfernung der Abdeckfolien in
 einem polierten Stahlwerkzeug 3 min bei 145°C mit einem Druck von
 15 7,45 N.mm⁻² verpreßt. Die erhaltenen Formteile zeigten einen guten Ober-
 flächenglanz und gute Faserabdeckung. Die Oberfläche wies keine Wellig-
 keit auf und hatte keine Einfallstellen gegenüber den Verstärkungsrippen.

Tabelle

20

Beispiel	Harzlösung	Polymerlösung	Co-Komplex	Teile
1	A 1	C 1	H 1	0,0276
2	A 1	C 2	H 1	0,0276
3	A 1	C 1	H 2	0,0574
25 4	A 1	C 1	H 3	0,0631
5	A 1	C 1	H 4	0,0574
6	A 2	C 3	H 1	0,0276
7	A 1	C 1	-	

30 Im Vergleichsbeispiel 7 wurde ohne Zusatz des Cobaltkomplexes gearbeitet.
 Die erhaltenen Formteile zeigten eine deutliche Welligkeit und eine sicht-
 bare Faserstruktur an der Oberfläche. Außerdem waren Sinkmarken an der
 Oberfläche erkennbar.

35

Patentansprüche

1. Härtbare ungesättigte Polyesterformmassen, enthaltend

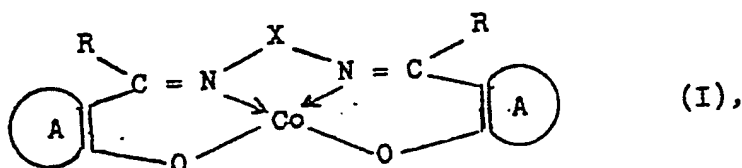
- 05 A. ethylenisch ungesättigte Polyester,
 B. ethylenisch ungesättigte, mit A copolymerisierbare Monomere,
 C. 1 bis 30 Gew. % schrumpfmindernder und/oder elastifizierender organischer Polymerer,
 D. 5 bis 300 Gew. %, bezogen auf A+B, faserförmiger Verstärkungsmittel,
 10 E. gegebenenfalls pulverförmige Füllstoffe,
 F. gegebenenfalls 0,5 bis 5 Gew. %, bezogen auf A+B, Eindickmittel,
 G. 0,05 bis 5 Gew. %, bezogen auf A+B, organische Peroxide,
 H. Cobaltverbindungen,
 15 I. gegebenenfalls weitere übliche Zusatzstoffe,

dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente H planare Cobalt-II-Chelatkomplexe mit einem vierzähligen Liganden, bei dem mindestens 2 Bindungen von einem Stickstoffatom ausgehen, in einer Menge von 5 bis 300 ppm Co, bezogen auf das Gewicht von A+B, eingesetzt werden.

20

2. Formmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Cobaltkomplexe folgende Strukturformel haben:

25



30

wobei

- X eine Alkylen-, Cycloalkylen- oder Phenylen-Brücke ist, die gegebenenfalls Heteroatome enthalten kann,
 35 R Wasserstoff oder Alkyl bedeutet, und
 A ein aromatisches, cycloaliphatisches oder heterocyclisches Ringsystem darstellt.

La



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

01 20272
Nummer der Anmeldung

EP 84 10 1654

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
A	DE-B-2 337 332 (HITACHI CHEMICAL CO.) * Ansprüche 1, 2; Spalte 5, Zeilen 5-55 *	1,2	C 08 L 67/06 C 08 F 299/04 C 08 K 5/29 C 08 K 5/00
A	FR-A-2 197 919 (AIR PRODUCTS & CHEMICAL INC.) * Ansprüche 1, 6-10, 13 *	1,2	
A	Chemical Abstracts Band 85, Nr. 8, 23. August 1976, Columbus, Ohio, USA Seite 47, Spalte 1, Abstract Nr. 47692x & SU-A-505659 (veröffentlicht am 5. März 1976)	1,2	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
			C 08 F 299/04 C 08 K 5/00 C 08 L 67/06
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 17-05-1984	Prüfer IDEZ C.G.
<div>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</div> <div>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</div> <div>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</div> <div>A : technologischer Hintergrund</div> <div>O : nichtschriftliche Offenbarung</div> <div>P : Zwischenliteratur</div> <div>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</div> <div>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</div> <div>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</div> <div>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</div> <div>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</div>			

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.